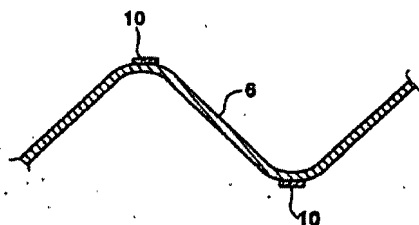


Fused carbonate fuel cell cathodic current collector**Publication number:** DE19532791**Publication date:** 1996-12-12**Inventor:** NITSCHKE FELIX DIPL CHEM DR (DE); WIND JOERG
DIPL PHYS DR (DE)**Applicant:** MOTOREN TURBINEN UNION (DE)**Classification:****- International:** C23C2/00; H01M8/02; H01M8/14; C23C2/00;
H01M8/02; H01M8/14; (IPC1-7): C23C2/04; C23C14/14;
C23C16/06; C25D3/46; C25D3/48; C25D3/50;
H01M8/02**- European:** C23C2/00; H01M8/02C2A**Application number:** DE19951032791 19950906**Priority number(s):** DE19951032791 19950906

Report a data error here

Abstract of DE19532791

A cathodic current collector, for a fused carbonate fuel cell, has a base material which is a highly corrosion resistant metal or its alloy (pref. a high chromium content or aluminium-contg. alloy steel) and which is covered with thin layers (10) of a highly conductive inert metal (gold, silver or platinum) or its alloy at the contact points occurring between the collector (6) and the cathode and opt. a separator when the collector is assembled in the cell. Also claimed is a process for prodn. of the cathodic current collector.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 32 791 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁸:
H 01 M 8/02
// C23C 14/14, 16/06,
2/04, C25D 3/46, 3/48,
3/50

⑳ Aktenzeichen: 195 32 791.8
㉔ Anmeldetag: 6. 9. 95
㉕ Offenlegungstag: 12. 12. 98

DE 195 32 791 A 1

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

㉗ Anmelder:

MTU Motoren- und Turbinen-Union Friedrichshafen
GmbH, 88045 Friedrichshafen, DE

㉘ Erfinder:

Nitschké, Felix, Dipl.-Chem. Dr., 81371 München,
DE; Wind, Jörg, Dipl.-Phys. Dr., 85757 Karlsfeld, DE

㉙ Entgegenhaltungen:

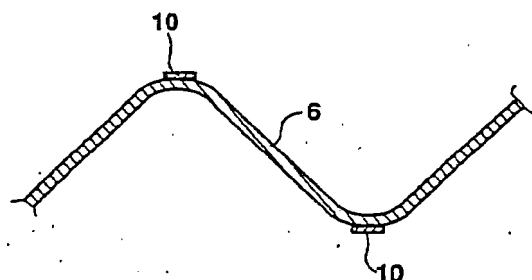
EP 04 46 680 A1
EP 04 24 732 A1
EP 04 24 691 A1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉚ Kathodenstromkollektor für eine Brennstoffzelle

㉛ Gegenstand der Erfindung ist ein Kathodenstromkollektor für eine Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle.

Das Kathodenstromkollektor-Grundmaterial, ein hoch korrosionsresistentes Metall oder eine entsprechende Metallegierung, ist an den Berührungsstellen, die zwischen dem Kathodenstromkollektor (6) und der Kathode (2) und gegebenenfalls einer Separatorplatte (8) bei dem in der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle montierten Kathodenstromkollektor (6) auftreten, mit dünnen Schichten (10) aus einem inerten, elektrisch gut leitenden Metall oder einer entsprechenden Metallegierung bedeckt.



DE 195 32 791 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 98 602 050/416

5/24

Die Erfindung betrifft einen Kathodenstromkollektor für eine Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle und ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Stromkollektors.

Schmelzkarbonat-Brennstoffzellen bestehen im wesentlichen aus einer Kathode und einer Anode mit ihren Stromkollektoren und einer Matrix mit einem Elektrolyten, der Kontakt mit bei den Elektroden hat. Unter Betriebsbedingungen herrschen in der Brennstoffzelle Temperaturen im Bereich von 500 bis 700°C. Die Kathode, die z. B. aus porösem Metalloxid besteht, steht auf einer Seite mit der Elektrolytmatrix in Verbindung. Auf der anderen Seite wird Gas zur Kathode in Kanälen herangeführt, die vom Kathodenstromkollektor und der einen Seite der Kathode gebildet werden.

Der Kathodenstromkollektor erfüllt daher zwei Funktionen:

1. Das Ableiten des elektrochemisch erzeugten Stroms von der Kathode und
2. die Bildung von Räumen für die Gaszufuhr und Gasverteilung.

Der Kathodenstromkollektor einer Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC) ist durch Kontakte mit der Karbonatschmelze und der sauerstoffhaltigen Atmosphäre starken korrosiven Einflüssen ausgesetzt. Trotz der Verwendung von hochlegiertem Edelstahl für den jeweiligen Kathodenstromkollektor entstehen hierdurch an der Oberfläche Oxidschichten. Diese auf dem profilierten und gestanzten, aus Edelstahl bestehenden Kathodenstromkollektor aufwachsenden Oxidschichten bewirken einen hohen Übergangswiderstand zwischen den Kathodenstromkollektor und der Kathode, was in Leistungsverlusten der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle resultiert.

Außerdem verringert sich durch diese Korrosion der Elektrolytgehalt in der Brennstoffzelle, wegen Einbaus von Lithium in die Oxidschicht und wegen der Bildung von Kaliumchromat. Es hat sich gezeigt, daß die Erhöhung der Oxidfähigkeit durch entsprechende Modifikation des Ausgangsmaterials zumeist von einer Erhöhung des Oxidwachstums begleitet ist, während Maßnahmen zur Verringerung des Oxidwachstums in vielen Fällen zur Erhöhung des spezifischen Widerstands der Oxidschichten und damit letztlich zu einer Erhöhung des Gesamtwiderstands führen. Verwendet man zum Beispiel aluminiumhaltige Edelstähle, so ist zwar ein sehr guter Korrosionsschutz und damit geringer Elektrolytverlust gewährleistet, jedoch sind die entstehenden Übergangswiderstände unakzeptabel hoch. Diejenigen kommerziell erhältlichen Edelstähle, auf denen Oxidschichten mit geringen Übergangswiderständen entstehen, werden wiederum durch die Korrosion zu stark geschädigt.

Hier setzt die Erfindung ein, der das Problem zugrunde liegt, einen Kathodenstromkollektor für eine Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle bereitzustellen, der bei hoher Korrosionsresistenz einen geringen Übergangswiderstand für Ströme an den Berührungsflächen zur Kathode und gegebenenfalls zu einer Separatorplatte hat. Weiterhin besteht die Aufgabe der Erfindung darin, ein Herstellungsverfahren für einen derartigen Kathodenstromkollektor anzugeben.

Die Aufgabe wird bei einem Kathodenstromkollektor erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Kathodenstromkollektor-Grundmaterial ein hoch korrosionsresi-

stentes Metall oder eine entsprechende Metallegierung ist, und daß das Grundmaterial an den Berührungsstellen, die zwischen dem Kathodenstromkollektor und der Kathode und gegebenenfalls einer Separatorplatte bei dem in der Brennstoffzelle montierten Kathodenstromkollektor auftreten, mit dünnen Schichten aus einem inerten, eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisenden Metall bedeckt ist. Bei einem derartigen Kathodenstromkollektor wird der Elektrolytverlust durch Korrosion weitgehend vermieden. An den Kontaktstellen zur Kathode und zu einer Separatorplatte, wenn der Kathodenstromkollektor sich in einem Brennstoffzellen-Stapel befindet, tritt keine Korrosion auf und der niedrige Übergangswiderstand bleibt erhalten. Der Kathodenstromkollektor reduziert somit nicht während der Betriebsdauer die Leistung der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle, da eine ausreichende Stromleitung gewährleistet ist.

Vorzugsweise ist das Grundmaterial aluminiumhaltiger oder hochchromhaltiger Edelstahl. Diese Legierung ist gegen die Karbonatschmelze und die sauerstoffhaltige Atmosphäre sehr widerstandsfähig.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform bestehen die dünnen Schichten aus Gold, Silber oder Platin. Da nur ein kleiner Teil des Kathodenstromkollektors Kontakt mit der Kathode und der Separatorplatte haben muß, können die dünnen Schichten aus hochwertigen, inerten Metallen bestehen, ohne daß die Wirtschaftlichkeit der Brennstoffzelle in einer ins Gewicht fallenden Weise vermindert wird. Die dünnen Schichten an den Kontaktstellen verhindern die Ausbildung hochohmiger Oxidschichten und gewährleisten geringe Übergangswiderstände. An den unbeschichteten Abschnitten des Kathodenstromkollektors entsteht in der korrosiven Atmosphäre ein oxidischer Korrosionsschutz, der den Kathodenstromkollektor vor weiterer Korrosion schützt. Beispielsweise entsteht bei aluminiumhaltigen Edelstählen Aluminiumoxid (Al_2O_3). Obwohl diese Oxidschichten hohe elektrische Widerstände haben, beeinträchtigen sie die Leistung der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle nicht, da sie keinen Strom leiten müssen. Der Strom fließt im metallischen Inneren des Kathodenstromkollektors, der bei entsprechendem Querschnitt einen geringen Widerstand hat.

Bei einer zweckmäßigen Ausführungsform ist zwischen den Schichten und dem Grundmaterial jeweils eine Diffusionsbarriere vorgesehen. Hierdurch wird verhindert, daß durch eine eventuelle Diffusion von Oxidbildnern in die Schichten eine Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit eintritt.

Ein Verfahren zur Herstellung eines Kathodenstromkollektors besteht erfindungsgemäß darin, daß als Kathodenstromkollektor-Grundmaterial ein Blech aus einem hoch korrosionsresistenten Metall oder einer entsprechenden Metallegierung, insbesondere aus aluminiumhaltigem Edelstahl, gestanzte und in die geometrische Form für die Bildung von Gasräumen gebogen wird und daß danach das Blech an den Berührungsstellen, die zwischen dem Kathodenstromkollektor und der Anode bzw. einer Separatorplatte nach der Montage auftreten mit Schichten aus inertem Metall, das einen niedrigen elektrischen Widerstand hat, überzogen werden. Da die Berührungsstellen nur einen geringen Teil der Fläche des Kathodenstromkollektors einnehmen, ist der Aufwand für die Beschichtung relativ gering. Es können hochwertige Metalle wie Gold, Silber oder Platin für die Beschichtung verwendet werden. Zum Beschichten kommen insbesondere galvanische Verfahren oder

PVD- und CVD-Verfahren in Frage.

Die Erfindung wird im folgenden anhand eines in einer Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels näher beschrieben, aus dem sich weitere Einzelheiten, Merkmale und Vorteile ergeben.

Es zeigt:

Fig. 1 eine Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle schematisch im Querschnitt und

Fig. 2 ein Abschnitt eines Kathodenstromkollektors im Querschnitt.

Eine Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle 1 besteht aus einer Kathode 2, einem in einer Matrix angeordneten Elektrolyten 3, einer Anode 4, einem Anodenstromkollektor 5 und einem Kathodenstromkollektor 6. An den Anodenstromkollektor 5 grenzt eine Separatorplatte 7 an. In entsprechender Weise grenzt an den Kathodenstromkollektor 6 eine Separatorplatte 8 an. Die Kathode 2 besteht z. B. aus einem porösen Metalloxid. Die Anode 4 besteht z. B. aus einer porösen, gesinterten Metallplatte. Der Anodenstromkollektor 5 weist einzelne rechtwinklig gebogene Abschnitte auf, die Kanäle 9 für die Zufuhr des Brenngases bilden. Die in Fig. 1 dargestellten Brennstoffzelelemente eignen sich für den Aufbau von Zellstapeln.

Der Kathodenstromkollektor 6 leitet den Strom aus der Kathode 2 ab. Weiterhin ist der Kathodenstromkollektor 6 so ausgebildet, daß Hohlräume 9 zwischen seiner einen Seite und der Anode 2 entstehen. In die Hohlräume 9 wird Sauerstoff oder ein Gasgemisch mit Sauerstoff eingeführt. Bei den hohen Betriebstemperaturen der Brennstoffzelle ist der Kathodenstromkollektor 6 starken korrosiven Einflüssen ausgesetzt. Der Kathodenstromkollektor 6 wird aus einem Grundmaterial, bei dem es sich um Metall bzw. einer Metallegierung handelt, hergestellt. Das Metall bzw. die Legierung ist korrosionsresistent und relativ kostengünstig. Insbesondere wird der Anodenstromkollektor aus aluminiumhaltigem Edelstahl hergestellt. Dieses Metall widersteht der Korrosion, so daß auch während der Betriebszeit kein ins Gewicht fallender Elektrolytverlust durch Reaktion des Lithiums zu der Karbonatschmelze in den Kathodenstromkollektor 6 entsteht. Die Stromleitfähigkeit ist durch eine entsprechende Stärke des Kathodenstromkollektors 6 hinreichend gut.

Das aluminiumhaltige Edelstahlblech wird zunächst zur Herstellung des Kathodenstromkollektors 6 gestanzt, wobei eine ebene Platte mit den Öffnungen für die Zufuhr des Gases zu den Kanälen 9 erhalten wird. Danach oder auch bereits während des Stanzarbeitsgangs wird die gewellte Form des Kathodenstromkollektors 6 gebildet. Der Kathodenstromkollektor 6 berührt nach der Montage in der Brennstoffzelle an seinen äußeren Stellen jeweils die Kathode 2 oder die Separatorplatte 8. An den durch die Geometrie der Brennstoffzelle bestimmten Berührungsstellen wird in einem oder mehreren weiteren Arbeitsgängen vor der Montage des Stromkollektors jeweils eine Schicht aus einem korrosionsresistenten, inerten, elektrisch gut leitendem Metall abgeschieden. In Fig. 2 sind die Schichten auf dem Kathodenstromkollektor aus diesem Metall mit 10 bezeichnet. Als Metall wird insbesondere Gold, Platin oder Silber verwendet. Da die Berührungsflächen zwischen Kathodenstromkollektor 6 und Kathode 2 bzw. Separatorplatte 8 klein sind, reichen kleine Schichten 10 aus, so daß der Aufwand an hochwertigen und daher aufwendigem Metall relativ gering ist. Es ergibt sich durch den oben beschriebenen Aufbau des Kathodenstromkollektors 6 eine erheblich größere Betriebsdauer der Brenn-

stoffzelle.

Zum Auftragen der Schichten 10 auf das Grundmetall können PVD- oder CVD-Prozesse oder auch galvanische Verfahren eingesetzt werden. Als physikalische Abscheidungsverfahren kommen Aufdampfen bzw. Sputtern in Frage. Eine Schichtabscheidung aus der Gasphase ist ebenso möglich, wie eine schmelzmetallurgische Aufbringung, etwa als Lot etc. Die Schichten 10 bilden niederohmige Übergänge zwischen der Anode 2 und der Separatorplatte 8 und dem Kathodenstromkollektor 6. Diese niederohmigen Übergänge bleiben während der Betriebszeit erhalten, so daß keine ins Gewicht fallende Beeinträchtigung der Leistung der Brennstoffzelle durch Veränderung der Eigenschaften des Kathodenstromkollektors 6 eintritt.

Zwischen den Schichten 10 und dem Grundmaterial bzw. -metall wird eine Diffusionssperre vorgesehen, so daß sich keine Korrosionsschicht zwischen der Schicht 10 und dem Grundmaterial bilden kann. Die Diffusionssperrschicht besteht z. B. aus Titanitrid, Zirkonitrid oder anderen aus der Literatur bekannten Materialien und wird vor dem Abscheiden der Schichten 10 auf das Grundmaterial an den entsprechenden Stellen aufgetragen.

Patentansprüche

1. Kathodenstromkollektor für eine Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle, dadurch gekennzeichnet, daß das Kathodenstromkollektor-Grundmaterial ein hoch korrosionsresistentes Metall oder eine entsprechende Metallegierung ist und daß das Kathodenstromkollektor-Grundmaterial an den Berührungsstellen, die zwischen dem Kathodenstromkollektor (6) und der Kathode (2) und gegebenenfalls einer Separatorplatte (8) bei dem in der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle montierten Kathodenstromkollektor (6) auftreten, mit dünnen Schichten (10) aus einem inerten, elektrisch gut leitenden Metall oder einer entsprechenden Metallegierung bedeckt ist.
2. Kathodenstromkollektor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Grundmaterial hochchromhaltig oder aluminiumhaltiger Edelstahl ist.
3. Kathodenstromkollektor nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten (10) aus Gold, Silber oder Platin bestehen.
4. Kathodenstromkollektor nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen den Schichten (10) und dem Grundmaterial eine Diffusionsbarriere vorgesehen ist.
5. Verfahren zur Herstellung eines Kathodenstromkollektors für eine Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle, dadurch gekennzeichnet, daß als Kathodenstromkollektor-Grundmaterial ein Blech aus einem hoch korrosionsfesten Metall oder einer entsprechenden Metallegierung gestanzt und in die geometrische Form für die Bildung von Gasräumen gebogen wird und daß danach das Blech an den Berührungsstellen, die zwischen dem Kathodenstromkollektor und der Kathode bzw. einer Separatorplatte nach der Montage auftreten, mit Schichten aus inertem Metall oder einer entsprechenden Metallegierung von hoher elektrischer Leitfähigkeit überzogen wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekenn-

zeichnet, daß als Grundmaterial aluminiumhaltiger
Edelstahl und als Metall für die Schichten Gold,
Platin oder Silber verwendet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch ge-
kennzeichnet, daß die Schichten nach dem PVC- 5
oder CVD-Verfahren oder galvanisch abgeschie-
den oder schmelzmetallurgisch aufgebracht wer-
den.

8. Verfahren nach Anspruch 5 oder einem der fol-
genden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß 10
auf dem Kathodenstromkollektor-Grundmaterial
Diffusionssperrschichten an den Berührungsstellen
vor dem Abscheiden der Schichten aus inertem
Metall oder der inerten Metallegierung aufgetra-
gen werden. 15

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

Fig. 1

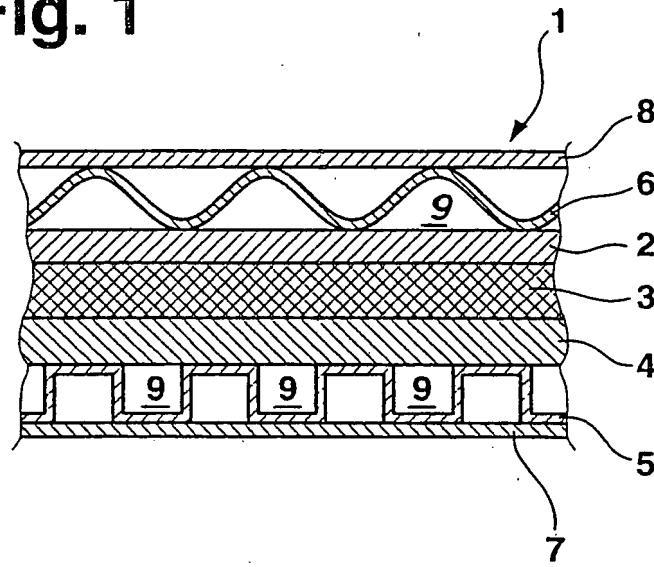


Fig. 2

